

PAT-NO: JP411029883A

DOCUMENT-IDENTIFIER: **JP 11029883 A**

TITLE: MICROETCHING AGENT FOR COPPER AND COPPER ALLOY

PUBN-DATE: February 2, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YAMADA, YASUSHI

HARUTA, TAKASHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MEC KK

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP09196349

APPL-DATE: July 8, 1997

INT-CL (IPC): C23F001/18, H05K003/06

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To **roughen a copper** surface into a rugged state having excellent adhesion property with a solder resist and the like and having excellent soldering property by preparing a soln. as an etching liquid containing each specified amt. of sulfuric acid, hydrogen peroxide and at least one of **tetrazole and tetrazole** derivs.

SOLUTION: The microetching agent consists of a soln. containing 1 to 50 wt.% sulfuric acid, 0.1 to 20 wt.% hydrogen peroxide, and 0.0001 to 3 wt.% of at least one kind of tetrazole and tetrazole derivs. ~~The tetrazole derivs.~~ are preferably 1-methyltetrazole, 2-methyltetrazole, 5-aminotetrazole, 5-amino-1-methyltetrazole, 1-phenyltetrazole and 5-phenyltetrazole. The microetching liquid can be easily prepared by dissolving these components in an ion exchange water.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-29883

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 2 3 F 1/18

C 2 3 F 1/18

H 0 5 K 3/06

H 0 5 K 3/06

N

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-196349

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月8日

(71) 出願人 000114488

メック株式会社

兵庫県尼崎市東初島町1番地

(72) 発明者 山田 康史

兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式  
会社内

(72) 発明者 春田 孝史

兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式  
会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 銅および銅合金のマイクロエッチング剤

(57) 【要約】

【課題】 銅表面を、ソルダーレジスト等との接着性に優れ、かつはんだ付け性に優れた深い凹凸を有する形状に粗面化することができるマイクロエッチング剤を提供する。

【解決手段】 硫酸1～50重量%、過酸化水素0.1～20重量%、ならびにテトラゾールおよびテトラゾール誘導体のうちの少なくとも1種0.0001～3重量%を含有する水溶液からなる銅および銅合金のマイクロエッチング剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫酸1～50重量%、過酸化水素0.1～20重量%、ならびにテトラゾールおよびテトラゾール誘導体のうちの少なくとも1種0.0001～3重量%を含有する水溶液からなる銅および銅合金のマイクロエッチング剤。

【請求項2】 前記テトラゾールおよびテトラゾール誘導体が、テトラゾール、1-メチルテトラゾール、2-メチルテトラゾール、5-アミノテトラゾール、5-アミノ-1-メチルテトラゾール、1-フェニルテトラゾールまたは5-フェニルテトラゾールである請求項1記載のマイクロエッチング剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線板の製造等に有用な銅または銅合金のマイクロエッチング剤に関する。

【0002】

【従来の技術】プリント配線板の製造において、銅表面をエッチングレジストやソルダーレジストで被覆する際、接着性を向上させるために、銅表面を研磨することが行われている。この研磨法方法には、バフ研磨、スクラブ研磨等の機械研磨と、マイクロエッチング（化学研磨）とがあるが、細線パターンを有する基板の処理にはマイクロエッチングが採用されている。

【0003】また、はんだレベラー工程の前や電子部品実装の前に、銅表面の酸化皮膜を除去してはんだ付け性を向上させるためにもマイクロエッチングが行われている。一般にマイクロエッチングでは、銅表面が1～5μm程度（溶解した銅の重量、銅の表面積および比重から算出した平均厚さ）エッチングされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、プリント配線板に形成される回路パターンの高密度化に伴い、ソルダーレジストは従来の熱硬化型から細線パターン形成に優れた紫外線硬化型に移行しつつある。ところが、この紫外線硬化型ソルダーレジストは従来のソルダーレジストに比べて銅表面との接着性に劣るため、従来のマイクロエッチングで得られる表面では接着性が不充分であり、その後の金めっき工程、はんだレベラー工程、電子部品実装時等にレジスト皮膜のはがれやふくれが生じることがある。

【0005】一方、はんだレベラー工程においても、高密度化に伴ってプリント配線板には表面実装部品用のパッドが増えているため、従来のマイクロエッチングで得られる表面でははんだ付け性が不充分で、はんだ付け不良が生じることがある。

【0006】本発明は、銅表面を、ソルダーレジスト等との接着性に優れ、かつはんだ付け性に優れた深い凹凸を有する形状に粗面化することができるマイクロエッチ

ング剤を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、硫酸1～50%（重量%、以下同様）、過酸化水素0.1～20重量%、ならびにテトラゾールおよびテトラゾール誘導体のうちの少なくとも1種が0.0001～3%を含有する水溶液からなる銅および銅合金のマイクロエッチング剤に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のマイクロエッチング剤中の硫酸の濃度は1～50%、好ましくは3～15%、特に好ましくは5～10%である。前記濃度が1%未満ではエッチングスピードが遅くなり、一方50%を超えても濃度の増加に伴う効果が得られず、また硫酸銅が析出しやすくなる。

【0009】また、過酸化水素の濃度は0.1～20%、好ましくは1～8%、特に好ましくは2～4%である。前記濃度が0.1%未満では銅の溶解量が少なくなり、一方20%を超えても濃度の増加に伴う効果が得られない。

【0010】さらに本発明のマイクロエッチング剤には、銅表面を深い凹凸を有する形状にエッチングするために、テトラゾールおよびテトラゾール誘導体の少なくとも1種が0.0001～3%、好ましくは0.001～1%、特に好ましくは0.01～0.1%配合される。前記濃度が0.0001%未満では、銅表面にソルダーレジストとの接着性やはんだ付け性を改善させるために十分に深い凹凸を形成することができず、一方3%を超えても濃度の増加に伴う効果の向上が得られず、またエッチングスピードが遅くなる。

【0011】前記テトラゾール誘導体としては、例えば1-メチルテトラゾール、2-メチルテトラゾール、5-メチルテトラゾール、1-メチル-5-エチルテトラゾール、5-アミノテトラゾール、5-アミノ-1-メチルテトラゾール、1-(β-アミノエチル)テトラゾール、1-フェニルテトラゾール、5-フェニルテトラゾール等があげられる。なお、前記誘導体は水和物であってもよく、本発明の効果を発現し得る限り、その他の置換基を有していてもよい。前記テトラゾールおよびテトラゾール誘導体のうちでは、テトラゾール、1-メチルテトラゾール、2-メチルテトラゾール、5-アミノテトラゾール、5-アミノ-1-メチルテトラゾール、1-フェニルテトラゾールおよび5-フェニルテトラゾールが特に好ましい。

【0012】さらに本発明のマイクロエッチング剤には、必要に応じて例えばスルホン酸、メタノール等の過酸化水素安定剤、その他の添加剤を配合してもよい。

【0013】本発明のマイクロエッチング剤は、前記の各成分を水に溶解させることにより容易に調製することができる。前記水としては、イオン交換水が好ましい。

また、本発明のマイクロエッチング剤の使用 방법에特に限定はなく、例えば銅または銅合金にスプレーする方法、マイクロエッチング剤中に銅または銅合金を浸漬する方法等があげられる。その際のマイクロエッチング剤の温度は、10～40℃が好ましい。

【0014】本発明のマイクロエッチング剤は、銅の化学研磨等に広く使用することができる。特に、本発明のマイクロエッチング剤によれば処理された銅の表面には深い凹凸が形成されるため、プリント配線板用の層間絶縁材料、プリアレグ、ソルダーレジスト、ドライフィルムレジスト、電着レジスト、接着剤等の樹脂との密着性が良好であり、またははんだ付け性にも優れた表面が得られる。したがって、ピングリッドアレイ（PGA）パッケージ用やボールグリッドアレイ（BGA）パッケージ用を含む種々のプリント配線板の製造にきわめて有用である。また、リードフレームの表面処理にも有用である。

【0015】

【実施例】

実施例1～4および比較例1～2

（樹脂接着性の評価）表1に示す成分を混合して、本発明のマイクロエッチング剤（実施例1～4）並びにテトラゾール類を含まないマイクロエッチング剤（比較例1～2）を調製した。次に、表面に銅を電気めっきしたプリント配線板用銅張積層板（FR-4）を前記マイクロエッチング剤で30℃、10秒の条件でスプレー処理し、銅を約1.5μm（溶解した銅の重量、銅の表面積および比重から算出した平均厚さ）エッチングした。得られた表面を45°の角度で撮影した電子顕微鏡写真（約3500倍）を図1（実施例1）および図2（比較例2）に示す。次に、前記表面にソルダーレジスト（PSR-4000、太陽インキ製造（株）製）を塗布し、露光、現像、硬化させた。

【0016】次に、JIS K 5400の8.5.2に準じ、硬化の完了したソルダーレジストに幅1mmの基盤目状の切り傷を付け、室温（約20℃）にて、3.5%の塩酸水溶液に10分間浸漬して放置したのち、水洗、乾燥させた。次に、同じくJIS K 5400の8.5.2に準じ、粘着テープによる引き剥がし試験を行い、粘着テープに付着して剥がれたソルダーレジストを目視観察し、接着性を下記の基準で評価した。結果を表1に示す。

【0017】

◎：粘着テープにソルダーレジストが全くついていない。

○：粘着テープにソルダーレジストがわずかについてる。

×：粘着テープにソルダーレジストの大部分がついてる。

【0018】（はんだ付け性の評価）表面に銅が電気めっきされたプリント配線板用銅張積層板（FR-4）に、ソルダーレジスト（PSR-4000、太陽インキ（株）製）を塗布し、はんだ付け性評価用の直径1.5mmの孔、560個を形成させるように露光、現像し、硬化させた。次に、前記マイクロエッチング剤で30℃、10秒の条件でスプレー処理し、銅を約1μm（溶解した銅の重量、銅の表面積および比重から算出した平均厚さ）エッチングした。

【0019】次に、得られた表面にはんだレベラー用フラックス（W-221、メック（株）製）を塗布し、縦型はんだレベラーにより、はんだ温度240℃、浸漬時間4秒、エア温度220℃、スキージ圧力3kgf/cm<sup>2</sup>の条件ではんだ付けを行い、はんだが付着した孔の割合を調べた。結果を表1に示す。

【0020】

【表1】

表 1

実施例 番 号	組 成 (重量%)	接着性	はんだ付け性 (%)
1	硫酸 10 過酸化水素 6 アミノテトラゾール 0.02 イオン交換水 残部	◎	100
2	硫酸 15 過酸化水素 8 メチルテトラゾール 0.05 スルホン酸 0.01 イオン交換水 残部	◎	100
3	硫酸 12 過酸化水素 6 フェニルテトラゾール 0.001 イオン交換水 残部	◎	100
4	硫酸 12 過酸化水素 8 テトラゾール 0.05 メタノール 0.01 イオン交換水 残部	◎	100
比較例 1	硫酸 12 過酸化水素 8 メタノール 0.5 イオン交換水 残部	×	84.6
比較例 2	硫酸 15 過酸化水素 8 エタノールアミン 0.05 スルホン酸 0.05 イオン交換水 残部	×	82.1

## 【0021】

【発明の効果】本発明のマイクロエッチング剤で銅または銅合金を処理することにより、絶縁樹脂、プリプレグ、レジスト等の樹脂との接着性が良好であり、またははんだ付け性にも優れた表面を形成することができる。しかも、得られた表面は従来のマイクロエッチングによる表面に比べて光沢が少ないため、感光性樹脂の下地とした場合に解像度が向上する効果や、プリント配線板の回路の自動光学検査機(AOI)による検査における誤動\*40

\*作が少なくなるという効果も得られる。したがって、本発明のマイクロエッチング剤は今後ますますパターン細線化や高密度化が進むプリント配線板の製造に最適なマイクロエッチング剤である。

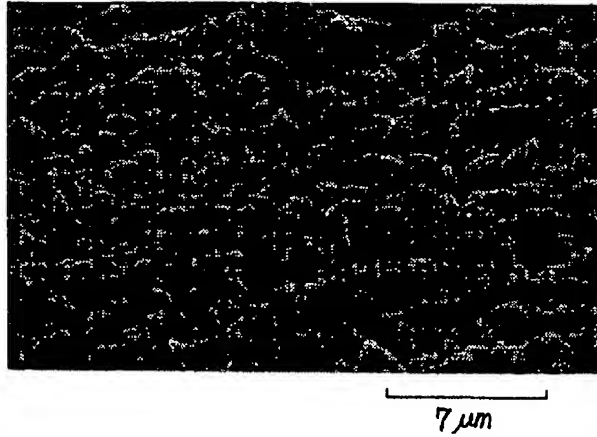
## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の本発明のマイクロエッチング剤で粗面化した表面の約3500倍の電子顕微鏡写真である。

【図2】比較例1の従来のマイクロエッチング剤で粗面化した表面の約3500倍の電子顕微鏡写真である。

【図1】

図面代用写真



【図2】

図面代用写真

